

УДК 541.8:546.55:541.183.12.2:661.155.5:662.3

ИЗВЛЕЧЕНИЕ МЕДИ(II), ЖЕЛЕЗА(II и III) И ФОСФАТ-ИОНОВ ИЗ ПЕНОКЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ КОНТАКТИРУЮЩИМИ СРЕДАМИ

А.А.Лукутцов, Ю.А.Александров А.А.Степанова, А.В.Малышев, И.И.Диденкулова, Е.И.Цыганова
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского
603950, ГСП-43, Нижний Новгород, просп. Гагарина, 23, корп.5
lukutsov @ rambler. ru

Поступила в редакцию 5 апреля 2007 г.

Изучено поведение синтезированных образцов пенокерамических материалов (СПК) при контакте с концентрированным раствором азотной кислоты и 0,1 М водным раствором ЭДТА. Фотометрическим методом определена доля извлечения этими растворами катионов железа и фосфат-ионов. Показано, что данные материалы поставляют в концентрированный раствор азотной кислоты ионы железа разных степеней окисления в больших количествах по сравнению с фосфат-ионами, а раствор ЭДТА извлекает ионы железа в меньших количествах, по сравнению с анионами фосфорной кислоты.

Проточно-инжекционным методом исследована кинетика перехода ионов меди (II) из образцов СПК в указанные контактирующие среды и в концентрированный раствор аммиачной воды. Установлено, что исследованные нами жидкие фазы извлекают значительную долю этих ионов, мало зависящую от свойств этих растворов.

Показано, что ионы железа прочнее связаны со структурой исследуемых образцов по сравнению с ионами меди.

Ключевые слова: ионы железа и меди, фосфат-ионы, контактирующие растворы, пенокерамические материалы, химическая стойкость.

Лукутцов Альберт Алексеевич – доцент кафедры аналитической химии химического факультета Нижегородского госуниверситета им. Н.И. Лобачевского.

Область научных интересов: анализ объектов окружающей среды и технологических сред, хроматографические методы анализа.

Автор около 50 публикаций

Александров Юрий Арсентьевич – профессор кафедры физической химии химического факультета Нижегородского госуниверситета им. Н.И. Лобачевского, действительный член РАЕН, Евро АЕН и Международной ААНОИ, заслуж. работник Высшей школы РФ, заслуж. профессор Нижегородского госуниверситета.

Область научных интересов: кинетика и катализ (гетерогенный), реакции с участием малых молекул (кислород, озон, метан и др.).

Автор научного открытия и 600 оригинальных работ.

Степанова Анна Александровна – выпускница кафедры аналитической химии химического факультета Нижегородского госуниверситета им. Н.И. Лобачевского.

Область научных интересов: анализ объектов окружающей среды и технологических сред.

Малышев Алексей Владимирович – выпускник кафедры аналитической химии химического факультета Нижегородского госуниверситета им. Н.И. Лобачевского.

Область научных интересов: анализ объектов окружающей среды и технологических сред.

Диденкулова Ирина Ивановна – научный сотрудник лаборатории химической кинетики НИИХимии при Нижегородском госуниверситете им. Н.И. Лобачевского.

Область научных интересов: получение керамических материалов, изучение их свойств, использование их в качестве катализаторов различных процессов.

Автор около 20 публикаций.

Цыганова Елена Ивановна – с.н.с. лаборатории химической кинетики НИИХимии при Нижегородском госуниверситете им. Н.И. Лобачевского.

Область научных интересов: изучение кинетики и механизма термораспада металлоорганических соединений, изучение физико-химических основ процесса формирования вспененных керамических материалов, использование этих материалов как носителей для катализаторов окисления CO в CO₂, пиролиза углеводородного сырья до низших алкенов.

Автор около 150 публикаций.

Синтетические пенокерамики (СПК) типа "Хипек" находят самые разнообразные применения: в качестве катализаторов окисления оксида углерода (II) в оксид углерода (IV) [1], звуко- и теплоизоляционных и фильтрующих материалов. СПК могут найти применение в экологии для захоронения отходов гальванического производства.

Весьма перспективным представляется направление их использования в качестве сорбентов с малой обменной емкостью, обладающих катионообменными свойствами. Естественно, что последняя возможность их использования требует детальных исследований. Важное значение при этом отводится исследованию стабильности обменной емкости сорбентов, что было изучено нами в работе [2].

Немаловажным является исследование химической стойкости сорбентов в процессе их эксплуатации.

Таким образом, наряду с отмеченными выше практическими областями применения, исследование синтезированных нами материалов в качестве сорбентов может представлять и научный интерес.

В данной работе исследованы пенокерамические материалы, синтезированные на основе каолина (образец 1) и отходов гальванического производства (образцы 2 и 3). Они содержат в своем составе от 0.6 до 0.8 % масс. меди (II), от 9 до 19 % масс. фосфат-ионов и ионы железа (II) и железа (III) суммарное содержание которых в образцах 1-3 соответственно составляет 3.9, 8.6 и 8.3 % масс. Более подробная информация о способе синтеза и составе исследуемых образцов содержится в публикациях [1-3].

Целью настоящей работы явилось исследование химической стойкости образцов СПК по отношению к концентрированным растворам азотной кислоты, аммиачной воды и 0,1 М водному раствору ЭДТА. Выбранные для исследования жидкие фазы могут быть использованы как в качестве подвижных фаз в процессе хроматографического разделения, так и регенерирующих растворов в процессе эксплуатации сорбентов.

В качестве меток были выбраны ионы железа разных степеней окисления, ионы меди и фосфат-ионы. Другие виды ионов, введенные со шламами гальванического производства в состав образцов 2 и 3, содержание которых ниже выбранных в качестве меток, нами не рассматривались.

Экспериментальная часть

Для определения содержания катионов железа, перешедших в исследуемые водные раство-

ры, использована сульфосалициловая кислота. К исследуемому раствору добавляют 5 мл 10% раствора сульфосалициловой кислоты, перемешивают, а затем добавляют 5 мл 10% раствора аммиачной воды и доводят до метки дистиллированной водой в колбе на 25 мл. Фотометрируют на спектрофотометре СФ-46 при длине волны 416 нм относительно раствора сравнения. Молярный коэффициент светопоглощения при этой длине волны составляет $6000 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ [4]. Значительная устойчивость сульфосалицилатных комплексов железа (II) и (III) позволяет применить используемый метод для определения обеих форм ионов железа в присутствии фосфат-ионов, наличие которых в контактирующих растворах доказано ранее [3].

Для определения фосфат-ионов фотометрическим методом использована реакция их взаимодействия с ванадатом и молибдатом аммония с образованием ванадато-молибдатофосфорной кислоты $\text{H}_5\text{PV}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{40}$, сильно поглощающей в видимой области спектра. Для этого готовят 2 раствора:

1 - 2,5 г ванадата аммония растворяют в 500 мл слабокипящей воды; после охлаждения к раствору добавляют 20 мл концентрированной HNO_3 и разбавляют до 1000 мл;

2 - 100 г молибдата аммония растворяют в 500 мл воды при 50°C; раствор охлаждают, осторожно смешивают со 100 мл концентрированной H_2SO_4 , вновь охлаждают и разбавляют до 1000 мл.

Равные объемы растворов 1 и 2 смешивают между собой. Реактив устойчив в течение нескольких месяцев.

К нейтральному водному раствору пробы прибавляют 10 мл 3,6 н (около 10%) раствор серной кислоты и при перемешивании - 10 мл реактива для определения фосфора. Раствор разбавляют водой до 50 мл и через 5 минут измеряют оптическую плотность при 405 нм относительно раствора сравнения. Метод позволяет определять 0,2-9 мкг/мл фосфора в кислой среде с относительной погрешностью до 0,5 % [5].

Структура синтезированных нами образцов СПК, подобна цеолитам группы каркасных алюмосиликатов. Бесконечный каркас этих алюмосиликатов образуется при сочленении через общие вершины тетраэдров AlO_4 и SiO_4 . Они способны изоморфно замещаться в каркасе тетраэдрами PO_4 [6]. В работе [7] показана возможность замещения железом алюминия в каркасе.

Таким образом, образец 1 представляет собой в основном алюмо-кремний-фосфатную структуру с включением в нее фосфатов железа (II) и же-

леза (III). В образцах 2 и 3 за счет добавления шламов гальванического производства в структуру входит большее количество фосфатов железа разных степеней окисления. В образец 3, в отличие от образца 2, введено дополнительно 3% мелкодисперсного угля марки СКТ.

Так как ионы железа разных степеней окисления вероятнее всего являются основой матричной структуры СПК, интерес представляет исследование стойкости этих керамических материалов по отношению к жидким средам.

В качестве жидких сред выбраны концентрированный раствор азотной кислоты и 0,1 М водный раствор ЭДТА. Первый из агентов позволяет сделать вывод о химической стойкости СПК в экстремально жестких условиях их эксплуатации. Второй же выбран в качестве хорошего комплексообразователя, как для ионов меди, так и для ионов железа (II), а особенно железа (III), способного извлекать названные выше ионы из структуры твердых материалов.

В табл. 1 представлены константы комплексообразования интересующих нас ионов с ЭДТА[8].

Таблица 1
Константы комплексообразования (lg K) некоторых ионов с ЭДТА [8]

Ион	Me L	MeHL
Cu (II)	18,8	21,8
Fe (II)	14,3	17,2
Fe (III)	25,1	26,0

Раствор азотной кислоты выбран также и с той целью, что может окислять ионы железа (II), приводя к нарушению структуры керамического материала и к снижению его химической стойкости.

Методом тонкослойной хроматографии (ТСХ) [3] установлено, что при контакте 0,5 г исследованных образцов с 4 мл 0,1 М водным раствором ЭДТА в течение 7 суток при температуре $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ в раствор переходят как ионы железа (II), так и железа (III). Экспериментально подтверждено, что за это время в системе твердое вещество контактирующий раствор устанавливается равновесие.

Примененные нами в работе выше изложенные фотометрические способы определения содержания катионов железа разных степеней окисления и фосфат-ионов позволили провести определение этих ионов при сравнительно низком уровне их концентрации в исследуемых растворах. Методом абсолютной градуировки получены зависимости концентрации этих ионов в растворах от времени контакта, увеличив его до

15 суток для фосфат-ионов и до 30 суток для ионов железа. Каждое экспериментальное значение получено путем усреднения по трем экспериментам и статистически обработано. Вид зависимости концентрации анализируемых ионов от времени контакта с исследуемыми растворами подобен изображенному на рисунке.

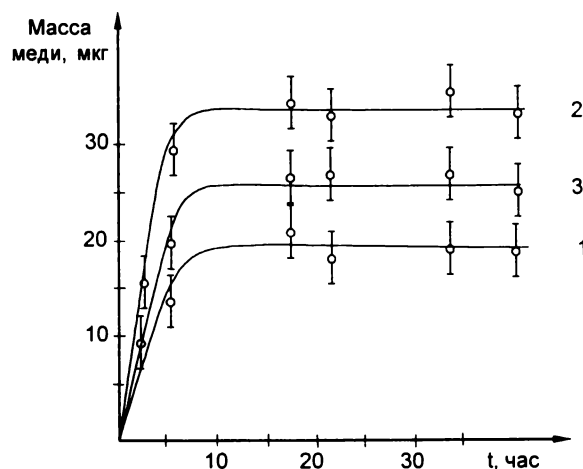


Рис. Зависимость массы меди, перешедшей в раствор концентрированной аммиачной воды, от времени контакта с образцами пенокерамических материалов: 1 – 1 и 1*, 2 – 2 и 2*, 3 – 3 и 3*

Из кинетических зависимостей по величине равновесной концентрации и содержанию контролируемых ионов в анализируемых образцах пенокерамических материалов была рассчитана доля извлечения железа (II и III), перешедших из образцов СПК в 4 мл 0,1 М водного раствора ЭДТА, концентрированной HNO_3 и воды. Результаты представлены в табл. 2.

Таблица 2
Доля извлечения X (% мас.) железа (II) и (III) из образцов 1-3 контактирующими средами: в случае ЭДТА – $X \cdot 10^3$, концентрированной азотной кислоты – $X \cdot 1$, воды – $X \cdot 10^5$

Образец	0,1М ЭДТА	Концентрированная азотная кислота	Вода
1	$1,46 \pm 0,03$	$0,94 \pm 0,03$	$2,2 \pm 0,4$
1*	$1,40 \pm 0,03$	$1,10 \pm 0,03$	$1,6 \pm 0,4$
2	$3,61 \pm 0,05$	$1,18 \pm 0,07$	$6,3 \pm 0,2$
2*	$4,07 \pm 0,08$	$1,27 \pm 0,10$	$7,4 \pm 0,3$
3	$3,26 \pm 0,15$	$1,07 \pm 0,02$	$5,9 \pm 0,2$
3*	$3,01 \pm 0,06$	$0,99 \pm 0,01$	$5,2 \pm 0,4$

Примечание: 1 и 1*, 2 и 2*, 3 и 3* – образцы СПК, синтезированные по одной и той же технологии с годичным интервалом.

Подобные исследования были проведены нами также на образцах 1*-3*, спустя год синтезированных по одной и той же технологии. Удовлетворительная сходимость экспериментальных результатов может свидетельствовать о том, что процесс синтеза пенокерамических ма-

териалов протекает в термодинамически равновесных условиях.

Табл. 2 показывает, что концентрированная азотная кислота является более агрессивным агентом, разрушающим структуру керамических материалов, по сравнению с водным раствором сильного комплексообразователя.

Примененная нами методика определения содержания фосфат-ионов позволила по кинетическим зависимостям установить долю перехода их в контактирующие растворы азотной кислоты (конц.), 0.1 М водный раствор ЭДТА и воду. Экспериментальные результаты представлены в табл. 3.

Таблица 3

Доля фосфат-ионов X (% мас.), перешедших из образцов 1-3 в контактирующие среды: в случае ЭДТА - $X \cdot 10^2$, концентрированной азотной кислоты - $X \cdot 10^2$, раствора гидроксида натрия - $X \cdot 1$

Образец	Концентрированная азотная кислота	0,1М водный раствор гидроксида натрия*	0,1М водный раствор ЭДТА
1	6,46 ± 0,02	19 ± 3	6,58 ± 0,01
2	4,20 ± 0,05	17 ± 3	4,25 ± 0,05
3	3,32 ± 0,02	8,7 ± 2,4	3,81 ± 0,01

Примечание: * - данные получены потенциометрическим титрованием [2].

Из табл. 3 следует, что как 0.1 М водный раствор ЭДТА, так и концентрированная азотная кислота слабо, и примерно одинаково, извлекают фосфат-ионы из образцов пенокерамических материалов. Сравнение результатов, представленных в табл. 2 и 3, показывает, что азотная кислота, являясь окислителем ионов железа (II), разрушает структуру керамического материала. Это способствует более легкому извлечению катионов железа.

Введенные в структуру синтезированных материалов ионы меди (II) позволяют сравнить процесс извлечения этих ионов контактирующими растворами с ионами железа. Содержание меди (II) выбрано с таким расчетом, чтобы оно было меньшим, по отношению, как к фосфатным группам, так и к ионам железа, обеспечивая тем самым при синтезе более полное их взаимодействие.

Для изучения процесса извлечения катионов меди из исследуемых образцов пенокерамических материалов жидкими средами использовали проточно-инжекционный метод анализа.

Количественные измерения проводили с использованием системы ввода и подачи подвижной фазы жидкостного хроматографа «Цвет-306»

со спектрофотометрическим детектированием спектрофотометром СФ-00.

Через систему прокачивали подвижную фазу: концентрированный раствор аммиачной воды или 0.1 М водный раствор ЭДТА. В петлю, соединяющую ввод пробы с детектором, вводили разные объемы 0.01 М раствора сульфата меди.

На самописце получали выходную кривую в виде хроматографического пика при длине волны 540 нм для аммиачной воды и 600 нм для 0.1 М ЭДТА. Строили зависимость высоты пика (мм) от массы вводимой пробы (мкг). Графическая зависимость описывается уравнением $y = a \cdot x$, где y - высота пика, мм; x - масса меди, мкг; $a = 0.34 \pm 0.04$ для аммиачной воды и 0.31 ± 0.03 для ЭДТА

Правильность методики проверена методом «введено-определено» и доказано отсутствие систематических погрешностей с относительной погрешностью не превышающей 9%.

Предложенным методом исследована кинетика перехода ионов меди из структуры твердых керамических материалов в концентрированные растворы азотной кислоты и аммиачной воды и в 0.1 М водный раствор ЭДТА. Для этого 0.5 г исследуемых образцов 1-3 заливали 4 мл контактирующей жидкости и через определенный промежуток времени фиксировали количество меди, перешедшей из сорбента в раствор. Объем инжестируемой пробы составлял 100 мкл.

Кинетические зависимости массы меди, перешедшей в раствор из исследуемых образцов в концентрированный раствор аммиачной воды, представлен на рисунке. Во всех экспериментах проводилось по три параллельных измерения. Это позволило с вероятностью 0.95 получить результаты с доверительными интервалами. По t -критерию Стьюдента установлено существенное различие между средними значениями в кинетических зависимостях для всех исследованных образцов СПК.

Аналогичные зависимости получены при миграции меди из образцов в 0.1 М водный раствор ЭДТА и в концентрированную азотную кислоту. Последний раствор инжестировали после нейтрализации избытком концентрированной аммиачной воды.

Рисунок показывает, что в процессе извлечения меди из образцов со временем устанавливается равновесие. Это позволяет определить скорость перехода меди из исследуемых образцов в контактирующие среды, найти равновесные концентрации и, в конечном счете, по известному содержанию меди (II) в исследуемых образцах СПК оценить долю извлечения меди концентри-

рованными растворами аммиачной воды и азотной кислоты и 0,1 М водным раствором ЭДТА.

Результаты проведенных экспериментов представлены в табл. 4. Сравнение данных, представленных в табл. 3 и 4 показывает, что образцы 2 и 3 пенокерамических материалов поставляют в контактирующие растворы меди больше, чем образец 1. Близкие значения величин равновесной концентрации меди, перешедшей в раствор аммиачной воды и в 0,1 М водный раствор ЭДТА, говорят о том, что этими, разными по силе, комплексообразователями вымываются примерно одинаковые доли меди из исследуемых образцов. По-видимому, из образцов вымывается лишь слабо связанная со структурой сорбента медь.

Таблица 4

Доля меди извлеченной из образцов пенокерамических материалов 1-3 концентрированными растворами азотной кислоты, аммиачной воды и 0,1 М водным раствором ЭДТА, % мас

Контактирующая среда	Образец		
	1	2	3
Концентрированный раствор аммиачной воды	21 ± 3	41 ± 4	38 ± 5
ЭДТА (0,1 М)	18 ± 2	47 ± 5	35 ± 6
Концентрированный раствор азотной кислоты	26 ± 3	54 ± 4	51 ± 5
0,1 М раствор гидроксида натрия*	19 ± 3	17 ± 3	8,7 ± 2,4

Примечание: * - данные по степени извлечения фосфат-ионов 0,1 М водным раствором гидроксида натрия получены потенциометрическим титрованием [2].

Незначительные различия в степени извлечения меди из образцов концентрированными растворами азотной кислоты, аммиачной воды и 0,1 М водным раствором ЭДТА, свидетельствуют о том, что ионы меди менее прочно связаны со структурой исследованных нами сорбентов, по сравнению с ионами железа.

Сравнивая результаты представленные в табл. 3 и 4, можно заключить, что процессы извлечения катионов меди и железа одними и теми же контактирующими растворами существенно различаются.

Табл. 4 показывает, что медь (II) легко извлекается из керамических материалов концентри-

рованными растворами аммиачной воды, азотной кислоты, и 0,1 М водным раствором ЭДТА. Доля извлечения этого иона становится соизмеримой с таковой для извлечения фосфат-ионов 0,1 М водным раствором гидроксида натрия.

Исходя из представлений о сшитой пространственной структуре СПК, где сшивающим агентом для всех трех образцов были фосфат-ионы, поставляемые солями фосфорной кислоты, можно сделать вывод, что ионы железа входят в ячеистый каркас сорбентов. Ионы же меди, вероятнее всего, располагаясь в межкаркасном пространстве, менее прочно связаны со структурой образцов.

Выявленная закономерность была подтверждена нами в [9] для кадмий-цирконий-фосфатных образцов общей формулы $\text{Me(II)}_{0,5}\text{Me(IV)}_2(\text{PO}_4)_3$. Рентгенографическим методом доказано, что ионы двухвалентных элементов действительно расположены внутри ячеистого каркаса, образованного ионами Me(IV) и фосфат-ионами.

Выводы

1. Показано, что синтетические твердые образцы пенокерамических материалов поставляют в концентрированный раствор азотной кислоты, в отличие от 0,1 М водного раствора ЭДТА, ионы железа разных степеней окисления в больших количествах по сравнению с анионами фосфорной кислоты.

2. Доказано, что ионы меди извлекаются контактирующими водными средами в больших количествах по сравнению с ионами железа. Это позволяет предположить, что ионы меди слабее связаны со структурой керамических материалов.

3. Близкие по величине доли извлечения меди (II) концентрированными растворами азотной кислоты, аммиачной воды и 0,1 М водным раствором ЭДТА подтверждает слабую их связь ионов со структурой керамических материалов.

4. По доле извлечения меди (II) можно заключить, что добавки шламов гальванического производства приводят к некоторому снижению химической стойкости образцов 2 и 3 по сравнению с образцом 1. Введение же в структуру образца 3 мелкодисперсного угля марки СКТ способствует некоторому возрастанию его химической стойкости.

ЛИТЕРАТУРА

1. Александров Ю.А. Вспененные керамические носители для катализаторов окисления монооксида углерода / Ю.А.Александров, Е.И.Цыганова, В.М.Ше-

кунова, К.М.Ивановская, И.А.Ворожейкин // Журн. общей химии. 2001. Т. 71, № 1.С. 46-50.

2. Лукутцов А.А. Исследование стабильности обмен-

- ной емкости синтетических образцов керамических материалов / А.А.Лукутцов, Ю.А.Александров, А.А.Степанова, Н.В.Клемес, И.П.Чечина // Аналитика и контроль. 2005. Т. 9, № 4. С. 386-390.
3. Лукутцов А.А. Ионодонорные свойства синтетических керамических материалов типа "Хипек" при контакте с кислыми и основными водными растворами / А.А.Лукутцов, Ю.А.Александров, А.В.Малышев, О.Н.Фролова // Аналитика и контроль. 2004. Т. 8, № 3. С. 253-256.
4. Булатов М.И.. Практическое руководство по фотоколориметрическому и спектрофотометрическому методам анализа / М.И.Булатов, И.П.Калинкин. Л.: Химия. 1968. 384 с.
5. Умланд Ф. Комплексные соединения в аналитической химии / Ф.Умланд, А. Янсен, Д.Тирит, Г.Вюнш. М.: Мир, 1975. 532 с.
6. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. М.: Мир, 1976. 781 с.
7. Баррер Р.М.. Гидротермальная химия цеолитов. М.: Мир, 1985. 424 с.
8. Инцеди Я. Применение комплексов в аналитической химии. М.: Мир, 1979. 376 с.
9. Лукутцов А.А. Научные основы разработки новых химически и радиационно-устойчивых Cd-содержащих кристаллических материалов / А.А.Лукутцов, М.Л.Спиридонова, Н.А.Кулагина, А.И.Орлова, В.И.Петьков, И.А.Куликов // Журнал прикладной химии. 2004. Т. 77, № 8. С. 1249-1255.

* * * * *

EXTRACTION OF COPPER (II), IRON IONS AND PHOSPHATE-IONS FROM FOAM-CERAMIC MATERIALS BY CONTACTING MEDIUMS

A.A.Lukutsov, U.A.Alexandrov, A.A.Stepanova, A.V.Malyshev, I.I.Didenkulova, E.I.Tsyganova

The behavior of the synthesized compounds of foam-ceramic materials have been studied at contact to the concentrated solutions of ammoniac water, nitric acid and also 0.1 M EDTA aqueous solution. The degree of extraction of iron cations and phosphate-ions by these solutions have been determined photometrically. It was shown, that synthetic solid samples of foam-ceramic materials delivered insignificant amount of iron ions of different oxidation degrees, and iron ions are delivered in larger amounts than phosphate-ions.

Kinetics of copper (II) ions transition from the compounds to the liquid contacting media have been investigated by the flow injection method. The degree of extraction of these ions have been determined. It was shown, that iron ions are more strongly connected with the structure of the investigated samples in comparison with copper ions.

Keywords: iron and copper ions, phosphate-ions, contacting solutions, foam-ceramic materials, chemical stability.